

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire 000057PF	POUR SUITE A DONNER	voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après
Demande internationale n° PCT/FR 01/ 01762	Date du dépôt international(jour/mois/année) 07/06/2001	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 14/06/2000
Déposant THOMSON LICENSING S.A. et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feilles.

Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.
 - la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.
- b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :
 - contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
 - déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
 - remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
 - remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
 - La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
 - La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. **Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche** (voir le cadre I).

3. **Il y a absence d'unité de l'invention** (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le **titre**,

- le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.
- Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégé**,

- le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
- le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure **des dessins** à publier avec l'abrégé est la Figure n°

- suggérée par le déposant.
- parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.
- parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

4

Aucune des figures n'est à publier.



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

/FR 01/01762

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 H01J1/14 H01J9/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 H01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
PAJ, WPI Data, EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX, IBM-TDB

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 313 854 A (SUNAHARA KAZUO ET AL) 2 février 1982 (1982-02-02) cité dans la demande revendications 1-8 ---	1
A	US 3 257 703 A (B.C.COAD ET AL.) 28 juin 1966 (1966-06-28) revendication 1 ---	9
A	FR 1 107 589 A (COMPAGNIE GÉNÉRALE DE TÉLÉGRAPHIE SANS FIL) 3 janvier 1956 (1956-01-03) *résumé* ---	1



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 24 août 2001	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 30/08/2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Van den Bulcke, E



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

/FR 01/01762

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	OHIRA T ET AL: "AN ANALYSIS OF THE SURFACE OF THE NI-W LAYER OF A TUNGSTEN FILM COATING CATHODE", APPLIED SURFACE SCIENCE, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, VOL. 146, PAGE(S) 47-50 XP000912107 ISSN: 0169-4332 cité dans la demande -----	



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

FR 01/01762

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4313854 A	02-02-1982	JP 1378977 C		28-05-1987
		JP 55066819 A		20-05-1980
		JP 61048207 B		23-10-1986
		DE 2945995 A		22-05-1980
		FI 793550 A		16-05-1980
		GB 2041637 A, B		10-09-1980
		NL 7908305 A		19-05-1980
US 3257703 A	28-06-1966	NONE		
FR 1107589 A	03-01-1956	DE	1058160 B	



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITEMENT DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
20 décembre 2001 (20.12.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/97247 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : H01J 1/14, 9/04

(74) Mandataire : MOJAL, Gérard; Thomson Multimedia, 46, quai Alphonse le Gallo, F-92648 Boulogne Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/01762

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 01/01762

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01J1/14 H01J9/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 H01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX, IBM-TDB

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 313 854 A (SUNAHARA KAZUO ET AL.) 2 February 1982 (1982-02-02) cited in the application claims 1-8 —	1
A	US 3 257 703 A (B.C.COAD ET AL.) 28 June 1966 (1966-06-28) claim 1 —	9
A	FR 1 107 589 A (COMPAGNIE GÉNÉRALE DE TÉLÉGRAPHIE SANS FIL) 3 January 1956 (1956-01-03) *résumé* — —/—	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 August 2001

Date of mailing of the international search report

30/08/2001

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax. (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van den Bulcke, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational Application No
PCT/FR 01/01762**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	OHIRA T ET AL: "AN ANALYSIS OF THE SURFACE OF THE NI-W LAYER OF A TUNGSTEN FILM COATING CATHODE", APPLIED SURFACE SCIENCE, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, VOL. 146, PAGE(S) 47-50 XP000912107 ISSN: 0169-4332 cited in the application -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/01762

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4313854	A 02-02-1982	JP 1378977 C JP 55066819 A JP 61048207 B DE 2945995 A FI 793550 A GB 2041637 A,B NL 7908305 A		28-05-1987 20-05-1980 23-10-1986 22-05-1980 16-05-1980 10-09-1980 19-05-1980
US 3257703	A 28-06-1966	NONE		
FR 1107589	A 03-01-1956	DE	1058160 B	



CATHODE A OXYDES AMELIOREE ET SON PROCEDE DE FABRICATION

La présente invention concerne le domaine des tubes électroniques, et notamment des cathodes qui ont pour rôle dans ces tubes d'émettre des électrons et ainsi de constituer la source d'un courant électrique.

Plus particulièrement, l'invention s'adresse aux cathodes dites à oxydes. Ces cathodes, qui sont les plus couramment utilisées, comprennent une couche d'oxydes fortement émissifs en électrons sur une face d'un support métallique. Le support est relié à un potentiel électrique négatif relativement au potentiel environnant, permettant l'émission d'un flux d'électrons à partir de la couche d'oxydes.

La figure 1 est une vue en coupe simplifiée montrant une section d'une cathode à oxydes classique 2. Le support 1 est constitué d'une mince plaque en nickel formant une pastille, qui présente une face 1a recouverte d'une couche d'oxydes 3 sous forme de badigeon. Le badigeon est un dépôt constitué d'une charge de composé actif et d'un liant. Le composé actif est généralement à base de carbonates de baryum ($BaCO_3$) et autres éléments, qui par la suite sont transformés en oxydes de baryum (BaO) et d'autres éléments.

La couche d'oxydes nécessite normalement d'être à une température relativement élevée pour émettre. Dans le cas classique d'une cathode dite à chauffage indirect, on prévoit une source de chaleur tel qu'un filament à proximité du support, relié à une source de courant basse tension.

En fonctionnement, un courant électrique traverse l'épaisseur de la couche d'oxydes 3 (flèche 1) sous l'effet du champ électrique environnant. Le champ électrique est créé en établissant une différence de potentiel entre le support 1 et une électrode 5 située à proximité de la surface extérieure 3a de la couche 3. Dans l'exemple, le support est référencé à une tension de masse alors que l'électrode 5 est polarisée à une tension positive

élevée $+V$. Le flux électronique obtenu par la cathode 2 est proportionnel à l'intensité de ce courant électronique I .

La figure 2 montre la même section de la cathode 2 après une évolution dans le temps de celle-ci. On constate qu'une couche résistive 6, 5 dite couche d'interface, se développe entre le support métallique 1 et la couche de badigeon 3.

Dans certaines applications, il est nécessaire de rechercher un courant électronique dans la cathode aussi élevé que possible. Ceci est notamment le cas avec des tubes à rayon cathodique pour les écrans de 10 visualisation "multimédia" et "haute résolution", ainsi que pour des projecteurs vidéo, et d'autres types de tubes électroniques, tels que ceux utilisés dans le domaine des hyperfréquences.

Il est connu qu'une limitation de l'intensité du courant électronique pouvant être obtenu d'une cathode à oxydes est dû à sa conductivité 15 insuffisante. Il s'agit là essentiellement de la conductivité à travers l'épaisseur de la couche de badigeon 3 et de la couche d'interface 6, celle à travers le support 1 pouvant être considérée comme négligeable. On note que la conductivité d'une couche est inversement proportionnelle à sa résistivité.

20 Il apparaît par ailleurs que les cathodes à oxydes résistent mal à une forte densité de courant, et particulièrement lorsque le courant est temporellement constant, en raison de leur conductivité électrique insuffisante.

Il est généralement admis que la conductivité électrique 25 insuffisante des cathode à oxydes est due à deux paramètres: le fait que le badigeon émissif 3 est à base d'oxydes qui sont par nature peu conducteurs, et le fait que la couche d'interface 6 résistive se développe entre le métal du support 1 et le badigeon.

La figure 3 est un schéma électrique équivalent des composantes 30 R1 et R2 de la résistivité électrique de la cathode à oxydes provenant respectivement de la couche de badigeon émissif 3 et de la couche

d'interface 6. Ces deux couches étant superposées, les composantes R1 et R2 se combinent comme des résistances en série.

La contribution à la résistivité électrique de la couche de badigeon 3 évolue pendant la durée de vie de la cathode. En effet, il se crée dans 5 cette couche du baryum métallique par la réaction entre les oxydes de baryum BaO et les éléments réducteurs qui diffusent en provenance du nickel. Ce baryum métallique, dont le but premier est de se déplacer jusqu'à la surface du badigeon pour permettre l'émission d'électrons, apporte de la conductivité électrique dans le badigeon. Mais sa quantité décroît pour deux 10 raisons :

- la génération de baryum métallique s'épuise peu à peu du fait que les éléments réducteurs doivent venir par diffusion d'une profondeur croissante dans le nickel, et
- la couche d'interface 6 elle-même agit comme une barrière de diffusion vis-à-vis de ces éléments réducteurs.

La contribution à la résistivité électrique de la couche d'interface 6 évolue pendant la durée de vie parce que cette interface se développe. Le développement de cette interface est dû à des réactions chimiques entre le badigeon et les éléments réducteurs contenus dans le nickel (tels que le Mg, 20 Si, Al, Zr, W, ...) qui accumulent des composés dans cette interface. Ces composés sont plutôt peu conducteurs, car ce sont surtout des oxydes tels que le MgO, Al₂O₃, SiO₂, Ba₂SiO₄, BaZrO₃, Ba₃WO₆, etc...

L'origine et l'évolution dans le temps de la résistivité électrique des cathodes à oxydes ont été étudiées dans l'art antérieur dans le but 25 d'augmenter la densité de courant électronique pouvant être soutenue.

Certaines solutions connues visent à diminuer la résistivité de la couche d'oxydes 3, généralement en incorporant dans celle-ci une charge conductrice. Par exemple :

- le brevet US-A-4 369 392 propose d'incorporer de la poudre de nickel dans le badigeon, qui est dans ce cas réalisé par pressage puis frittage ;

- le brevet US-A-4 797 593 apporte une solution qui comprend l'apport d'oxyde de scandium ou d'oxyde d'yttrium dans le badigeon, dont l'un des effets est d'améliorer la conductivité électrique ;

5 - le brevet US-A-5 592 043 propose un badigeon sous forme d'objet solide comportant des métaux (W, Ni, Mg, Re, Mo, Pt) et des oxydes (de Ba, Ca, Al, Sc, Sr, Th, La) qui ajoutent à la conductivité électrique par effet "de percolation" ; et

10 - le brevet US-A-5 925 976 propose l'adjonction de métaux (Ti, Hf, Ni, Zr, V, Nb, Ta) dans le badigeon.

D'autres solutions connues visent à atténuer l'effet de la couche d'interface 6. Par exemple :

15 - le brevet US-A-4 273 683 se situe dans le cas d'une interface formée surtout de Ba_3WO_6 . Une couche de poudre de nickel est déposée sur le support de nickel préalablement au badigeonnage, et de plus un gradient de concentration de carbonate de baryum est réalisé dans l'épaisseur du badigeon. La concentration de BaCO_3 est moindre dans la région touchant l'interface, de sorte que moins de composé Ba_3WO_6 est créé ;

20 - le brevet US-A-5 519 280 décrit une solution dans laquelle de l'oxyde d'indium et d'étain (complexe à base de In_2O_3 et SnO_2) est incorporée dans le badigeon et agit en apportant de la conductivité et en limitant le développement de l'interface ;

25 - le brevet US-A-5 977 699 propose l'adjonction d'une couche à base de zirconium (Zr) entre le nickel du support et le badigeon, cette couche diminuant l'interface en sa qualité de réducteur ; et

30 - dans les minutes des conférences "International Vacuum Electron Sources Conferences", IVESC98 qui se sont tenues à Tsukuba (Japon) les 7-10 juillet 1998, la publication intitulée "An analysis of the surface of the Ni-W layer of tungsten film coating cathode" par Takuya Ohira et al. décrit une solution dans laquelle une couche de poudre de tungstène est déposée sur le nickel du support préalablement au badigeonnage, et explique que cette couche a un effet de dispersion des éléments réducteurs

(Si et Mg), de sorte que les composés (notamment Ba₂SiO₄) résultant des réactions chimiques à l'interface se trouvent moins concentrés et que, par conséquence, l'interface fait moins barrière.

Il a aussi été proposé dans le brevet US-A-4 924 137 de faire de 5 sorte que le baryum produit par réaction entre la couche d'oxydes et le support soit absorbé dans le badigeon plutôt que de disparaître par évaporation. A cette fin, on incorpore dans le badigeon de l'oxyde de scandium et un oxyde de Al, Si, Ta, V, Cr, Fe, Zr, Nb, Hf, Mo, W.

Enfin, des solutions ont également été proposées dans le contexte 10 de cathodes dites à chauffage direct. A titre d'exemple, le brevet US-A-4 310 777 préconise, dans le cas d'un support en nickel ayant une forte quantité de tungstène, une faible concentration de zirconium dans le nickel dans une fourchette relativement étroite. De manière semblable, le brevet US-A-4 313 854 propose, dans le cas d'un support en nickel avec un fort pourcentage de 15 métal réfractaire, d'interposer une couche de carbures de métaux (Si, B, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W) entre le nickel et le badigeon pour limiter ainsi le développement de l'interface.

On constate que les solutions de l'art antérieur ne considèrent pas 20 de manière unitaire les caractéristiques liées d'une part à la couche d'oxydes et d'autre part à la couche d'interface.

Il existe par ailleurs d'autres types de cathodes, dites cathodes imprégnées, qui autorisent un régime soutenu avec un courant électronique important , même si ce courant est temporellement constant. Ces cathodes comportent une pastille poreuse métallique imprégnée d'un matériau émissif. 25 Cependant, elles sont complexes et leur coûts de fabrication les excluent de nombreuses applications, notamment dans les tubes cathodiques destinés aux marchés grand public.

Au vu de ce qui précède, la présente invention a pour objet une cathode à oxydes comportant un support et une couche d'oxydes sur le 30 support. Elle comporte en outre des grains de matériau conducteur ayant une première extrémité incorporée dans le support et une deuxième extrémité logée dans la couche d'oxydes, de manière à constituer des ponts

conducteurs traversant une couche d'interface se formant entre le support et la couche d'oxydes.

Avantageusement, le matériau conducteur des grains est un carbure d'un ou de plusieurs métaux, par exemple :

5 - des métaux du Groupe IV B, et de préférence au moins un métal parmi : le titane (Ti), le zirconium (Zr) et le hafnium (Hf) ;

- des métaux du Groupe V B, et de préférence au moins un métal parmi : le vanadium (V), le niobium (Nb) et le tantale (Ta) ;

- des métaux du Groupe VI B, et de préférence au moins un métal parmi : le chrome (Cr), le molybdène (Mo) et le tungstène (W).

Le support peut être réalisé en métal, de préférence à base de nickel.

L'invention concerne également un tube électronique, par exemple un tube à rayon cathodique, comprenant une cathode à oxydes du type précité. Le tube à rayon cathodique peut être destiné à des applications dites "multimédia" de la télévision.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une cathode à oxydes dans lequel on dépose une couche d'oxydes sur un support, ce procédé comprenant les étapes consistant à :

20 - garnir la surface du support destinée à recevoir la couche d'oxydes de grains de matériau conducteur de manière que les grains aient une première extrémité incorporée dans le support et une deuxième extrémité exposée, et

- recouvrir la surface d'une couche d'oxydes.

25 Selon un premier mode de fabrication, l'étape de garniture de grains de matériau conducteur consiste à répandre les grains sur ladite surface et à appliquer une force sur les grains pour incruster la première extrémité des grains dans le support.

Selon un deuxième mode de fabrication, l'étape de garniture de 30 grains de matériau conducteur consiste à incorporer les grains dans le support et de faire sortir la deuxième extrémité des grains par un traitement de surface, par exemple au moyen d'une attaque chimique sélective.

Les grains peuvent être incorporés dans le support au cours de l'élaboration métallurgique de ce dernier.

Lorsque le support est formé par emboutissage, on fait ressortir la deuxième extrémité des grains soit avant, soit après l'emboutissage.

5 L'invention et les avantages qui en découlent apparaîtront plus clairement à la lecture de la description qui suit des modes de réalisation préférés, donnée purement à titre d'exemple non-limitatif, par référence aux dessins annexés dans lesquels :

10 - la figure 1, déjà décrite, est une vue en coupe partielle et simplifiée d'une cathode à oxydes classique et d'une électrode permettant de créer un champ électrique propice à l'émission d'électrons ;

- la figure 2, déjà décrite, est une vue en coupe partielle et simplifiée d'une cathode à oxydes classique dans laquelle une couche d'interface s'est formée ;

15 - la figure 3 est un schéma électrique théorique montrant la contribution de la couche d'oxydes et de la couche d'interface à la résistivité électrique de la cathode de la figure 2 ;

- la figure 4 est une vue en coupe partielle et simplifiée d'une cathode à oxydes conforme à la présente invention ;

20 - la figure 4a est une loupe montrant de manière détaillée l'imbrication d'un grain de matériau conducteur dans la cathode de la figure 4 ;

- la figure 5 est un schéma électrique théorique montrant les composantes à la résistivité électrique de la cathode de la figure 4 ;

25 - les figures 6a à 6c représentent différentes étapes dans l'élaboration d'une cathode selon un premier mode de fabrication conforme à la présente invention ; et

30 - les figures 7a à 7d représentent différentes étapes dans l'élaboration d'une cathode selon un deuxième mode de fabrication conforme à la présente invention.

La structure de base d'une cathode 2 conforme à l'invention est représentée schématiquement par la vue en coupe de la figure 4. Cette

représentation est analogue à celle de la figure 2 et les parties communes de ces deux figures portent les m^{ême} références.

Ainsi, on identifie sur la figure un support conducteur 1 à base de nickel sur une surface 1a duquel est déposée une couche d'oxydes 3 sous forme de badigeon. En cours d'utilisation, une couche d'interface 6 se forme entre la surface précitée 1a et la couche d'oxydes 3, comme décrit précédemment par référence à la figure 2.

Dans les exemples qui suivent, on considérera une cathode à oxydes à chauffage indirect, c'est-à-dire une cathode qui est montée en température par une source de chaleur extérieure au support 1, par exemple au moyen d'un filament à proximité du support et relié à une source de courant basse tension. Toutefois, l'invention peut aussi s'appliquer dans le cas d'une cathode à chauffage direct.

Conformément à l'invention, la cathode 2 comporte des grains 8 de matériau conducteur situés à la jonction du support 1 et de la couche d'oxydes 3. Les grains 8 sont répartis sensiblement uniformément sur toute la surface (ou au moins une partie) occupée par la couche d'oxydes 3.

Comme le montre de manière plus détaillée la figure 4a, chaque grain 8 comporte une première extrémité 8a qui pénètre la surface précitée 1a du support 1 de manière à être incrusté dans le support et une deuxième extrémité 8b qui est logée dans l'épaisseur de la couche d'oxydes 3. Ces deux extrémités 8a et 8b sont, dans la limite de l'irrégularité de forme du grain, mutuellement opposées sur un axe A perpendiculaire à la surface 1a du support.

Une partie intermédiaire 8c du grain traverse toute l'épaisseur de la couche d'interface 6. De la sorte, le grain 8 constitue un pont conducteur qui établit une liaison électriquement conductrice reliant le corps du support 1 jusqu'au point terminal de la deuxième extrémité 8b, c'est-à-dire au sein de la couche d'oxydes 3.

On note que la taille moyenne des grains par rapport à l'épaisseur de la couche d'oxydes 3 peut être adaptée de sorte que la projection P dans l'axe A précité de la partie d'un grain 8 logée dans la couche d'oxydes 3

occupe une proportion plus ou moins importante de l'épaisseur E de cette couche en fonction des caractéristiques recherchées.

L'effet de la présence des grains 8 sur l'abaissement de la résistivité électrique due à la couche d'oxydes 3 et à la couche d'interface 6 5 sera maintenant analysé par référence à la figure 5.

Dans cette figure, on suppose que la cathode 2 est référencée à un potentiel de masse, comme dans le cas des figures 1 et 3, et on néglige la résistivité électrique du support, celui-ci étant un bon conducteur. On considère la résistivité électrique dans le sens de l'axe A perpendiculaire au 10 plan général de la cathode 2 sur une section partant de la surface précitée 1a du support et aboutissant à la surface exposée 3a de la couche d'oxydes. Cette section est décomposée en deux parties : une première partie contenant l'épaisseur de la couche d'oxydes 3 et une seconde partie contenant l'épaisseur de la couche d'interface 6. Ces parties étant 15 superposées, leur résistivité se combine de manière additive. On désigne R3 la résistivité de la première partie (à comparer à R1 de la figure 3) et R4 la résistivité de la deuxième partie (à comparer à R2 de la figure 3).

La résistivité R4 de la partie de la cathode 2 contenant la couche d'interface 6 apparaît comme négligeable. En effet, les grains 8 étant de 20 bons conducteurs, cette couche est effectivement court-circuitée par l'effet de pont conducteur que procure chaque grain 8. Par ailleurs, l'ensemble des grains 8 constitue un ensemble de connexions parallèles distribuées sur toute la surface active de la couches d'oxydes.

En ce qui concerne la résistivité électrique R3 de la partie de la 25 cathode 2 contenant la couche d'oxydes 3, celle-ci aussi est diminuée par rapport à la résistivité R1 d'une cathode classique sans matériau en grains. En effet, la pénétration des grains 8 dans une certaine proportion de la couche 3 crée aussi un effet de pont conducteur au sein de cette dernière. La résistivité électrique se trouve améliorée dans cette proportion.

Ainsi, en prévoyant la présence de grains conducteurs 8 imbriqués 30 conformément à la présente invention, on obtient par cet unique moyen une

diminution de la résistivité à la fois de la couche d'interface 6 (celle-ci devenant sensiblement nulle) et de la couche d'oxydes 3.

De préférence, on choisit pour les grains 8 un matériau qui satisfait plusieurs critères : être assez dur pour pouvoir être incrusté dans le 5 nickel (ou autre métal) du support 1, ne pas être un poison de l'émission de la cathode 2, être conducteur électrique, résister à l'oxydation (notamment celle causée par la conversion des carbonates en oxydes), être stable chimiquement et notamment ne pas réagir avec les éléments de la cathode, et ne pas trop s'évaporer ni trop diffuser dans les conditions de 10 fonctionnement de la cathode.

Les métaux à point de fusion relativement haut s'oxydent davantage que le nickel et donc ne présentent pas la meilleure solution, et les oxydes métalliques peuvent se montrer insuffisamment conducteurs de l'électricité. Par contre, une réalisation optimale peut être obtenue avec les 15 carbures métalliques. Parmi ces derniers, on peut avantageusement choisir un ou plusieurs parmi :

- les carbures du Groupe IV B, et notamment le titane (Ti), zirconium (Zr), hafnium (Hf) ;
- les carbures du Groupe V B, et notamment le vanadium (V), niobium (Nb), tantale (Ta) ; et
- les carbures du Groupe VI B, et notamment le chrome (Cr) molybdène (Mo), tungstène (W).

En effet, les carbures métalliques listés ci-dessus satisfont tous les critères :

- a) ils sont très durs (dureté Vickers > 1000 HV),
- b) ils sont stables chimiquement et même inertes, et par conséquent ne peuvent pas être des poisons de l'émission de la cathode,
- c) ils sont bon conducteurs électriques (résistivité électrique < 100 µohms.cm),
- d) ils résistent très bien à l'oxydation (par exemple les carbures de tantale (TaC), de niobium (Nb) et de zirconium (ZrC) résistent à l'oxydation sous air jusqu'à 800°C environ), et

e) ils s'évaporent très peu, car ils sont très stables thermiquement en raison de leur point de fusion élevé (par exemple, les carbures de hafnium (HfC), de niobium (NbC), de tantale (TaC), de titane (TiC) et de zirconium (ZrC) ont des points de fusion supérieurs à 3000 °C, qui sont parmi les plus 5 élevés de tous les matériaux.

Il sera maintenant décrit par référence aux figures 6a à 6c un premier mode de fabrication de cathodes à oxydes conformément à l'invention.

On commence avec une préforme de cathode comprenant 10 simplement le support conducteur 1. Dans l'exemple, il s'agit d'une bande continue de matériau à base de nickel 1 qui sera découpée et emboutie pour former le support dans ses cotes définitives. Comme le montre la figure 6a, on répand sur une surface 1a de cette bande une poudre composée de grains 8 d'un ou de plusieurs carbures métalliques selon la composition 15 décrite plus haut.

Ensuite, on incruste la partie 8a des grains 8 formant l'extrémité en contact avec la surface 1a dans la matière du support 1 en appliquant une force de compression sur l'extrémité opposée 8b des grains selon la direction de la flèche F (figure 6b). Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour 20 appliquer cette pression d'incrustation. Dans l'exemple illustré, elle est obtenue au moyen d'une presse verticale 10 positionnée au dessus des grains, contrôlée pour obtenir le degré d'incrustation voulu. Il est aussi envisageable de passer la bande 1 avec son dépôt de poudre en surface entre une paire de rouleaux compresseurs pour obtenir le même effet 25 technique. Si nécessaire, le support 1 peut être chauffé pour permettre une meilleure pénétration des grains 8.

Une fois l'incrustation des grains 8 réalisée, on dépose la couche d'oxydes 3 de manière à recouvrir les portions exposées de la surface 1a de la bande et des grains 8. Dans l'exemple, la couche noie complètement les 30 parties exposées des grains. Les grains ont donc une extrémité 8a incorporée dans le nickel, et une extrémité 8b dans le badigeon, et forment ainsi des ponts conducteurs comme expliqué plus haut.

La couche 3 est préparée sous forme de badigeon constitué de ou des carbonates(s) et d'un liant. Typiquement, on utilise comme carbonates, des carbonates de baryum , de strontium, et éventuellement de calcium. La couche d'interface 6 n'est pas représentée dans la figure, car elle n'apparaît 5 et se développe que lors du vieillissement de la cathode 2, par transformation de la partie de la couche d'oxyde à proximité de la surface 1a du support. Il est possible de connaître à l'avance l'épaisseur de cette couche d'interface et de prévoir en conséquence que la hauteur des parties non incrustées des grains 8 soit suffisamment importante pour traverser 10 toute cette épaisseur et ainsi assurer sa fonction de pont conducteur.

Il sera maintenant décrit par référence aux figures 7a à 7d un autre mode de fabrication de la cathode 2 conformément à la présente invention, selon lequel on incorpore les grains 8 dans la matière constitutive du support 1 au cours de l'élaboration métallurgique de ce dernier. Dans ce 15 cas aussi, le support est à base de nickel.

Dans l'exemple illustré à la figure 7a, le support 1 est sous forme de ruban métallique lors de la phase d'incorporation des grains 8. Ce ruban sera ensuite découpé et embouti pour obtenir le support dans sa forme définitive.

20 Le ruban 1 est déplacé dans le sens de la flèche G au moyen de rouleaux 12 de manière que sa surface 1a destinée à recevoir la couche d'oxydes défile successivement devant une source de chaleur 14 et un canon 16 qui pulvérise les grains 8. La composition des grains utilisée pour cette technique peut être la même que pour le premier mode de fabrication.

25 La source de chaleur 14 a pour fonction d'élever la température au niveau de la surface 1a suffisamment pour que le métal de la bande soit ramolli (phase plastique). La source de chaleur peut être un dispositif à induction de courant de Foucault dans la bande métallique 1.

Le canon 16 projette les grains 8 avec force contre la surface 1a 30 du ruban. Cette surface ayant été ramollie, les grains pénètrent intégralement ou presque dans la masse de la bande et se trouvent donc

immédiatement dans celle-ci, à proximité de la surface 1a, comme le montre de manière plus détaillée la figure 7b.

Ensuite, on soumet la bande 1 à une attaque chimique sélective visant à retirer de la matière constitutive de cette bande au niveau de sa surface 1a sans altérer la constitution des grains. Dans l'exemple, cette attaque est réalisée par dépôt d'un acide 18 en phase liquide sur la surface 1a du ruban (figure 7b). D'autres techniques peuvent être envisagées, comme une attaque en phase vapeur ou par plasma.

Après l'attaque chimique, les extrémités 8b des grains 8 tournées vers l'extérieur ressortent de la surface, alors que les extrémités opposées 8b restent imbriquées dans ou solidaire de la masse du matériau constitutif de la bande 1, comme le montre la figure 7c. Ce résultat est obtenu du fait que le métal du support 1, en l'occurrence le nickel, résiste moins à l'attaque chimique ou à l'attaque par plasma que les carbures de métal constitutifs des grains.

Ensuite, comme le montre la figure 7d, on dépose, sur la surface 1a et les parties des grains 8 en saillie, une couche de badigeon 3 contenant les carbonates, et notamment le carbonate de baryum, formant la partie émissive de la cathode.

Comme pour le premier mode de fabrication (cf. figure 6b), les parties exposées des grains 8 après l'attaque chimique sont suffisamment en saillie de la surface 1a pour traverser une éventuelle couche d'interface et pénétrer dans la couche d'oxydes de la cathode.

Enfin, la bande ainsi préparée est découpée en préformes de support de cathode et puis emboutie pour obtenir le corps de la cathode.

Dans une variante du procédé selon ce deuxième mode de fabrication, on procède au découpage et éventuellement à l'emboutissage précités avant l'étape d'attaque chimique ou analogue. Autrement dit, on fait sortir l'extrémité 8b des grains 8 une fois que le support 1 est à l'état de préforme ou dans sa forme définitive.

Enfin, une autre variante du premier mode de fabrication consiste à incorporer les grains dans toute l'épaisseur du support 1 lors d'une étape

d'élaboration de cette bande. Dans ce cas, ceux des grains situés à proximité de la surface 1a serviront de ponts conducteurs lorsque leur extrémité 8a aura été noyée dans le badigeon 3, et les autres grains seront inactifs sans perturber le fonctionnement de la cathode.

5 On comprendra que la cathode à oxydes selon la présente invention a des applications très larges, comprenant tous les domaines où les cathodes à oxydes sont normalement utilisés : tubes de visualisation (TRC), tubes hyperfréquence, tubes à grille, etc...

10 L'invention se prête à de nombreuses variantes non décrites qui restent à la portée de l'homme du métier et dans le cadre des revendications, notamment en ce qui concerne le choix des matériaux, les paramètres dimensionnels et les procédés de fabrication.

REVENDICATIONS

1. Cathode à oxydes (2) comportant un support (1) et une couche d'oxydes (3) sur le support, caractérisée en ce qu'elle comporte en outre des grains (8) de matériau conducteur ayant une première extrémité (8a) incorporée dans le support (1) et une deuxième extrémité (8b) logée dans la couche d'oxydes (3), de manière à constituer des ponts conducteurs traversant une couche d'interface (6) se formant entre le support (1) et la couche d'oxydes (3).

2. Cathode à oxydes (2) selon la revendication 1, caractérisée en ce que le matériau conducteur des grains (8) est un carbure d'un ou de plusieurs métaux.

15

3. Cathode à oxydes (2) selon la revendication 2, caractérisée en ce que le matériau conducteur des grains (8) est un carbure d'un ou de plusieurs métaux du Groupe IV B, et de préférence au moins un métal parmi : le titane (Ti), le zirconium (Zr) et le hafnium (Hf).

20

4. Cathode à oxydes (2) selon la revendication 2 ou 3, caractérisée en ce que le matériau conducteur des grains (8) est un carbure d'un ou de plusieurs métaux du Groupe V B, et de préférence au moins un métal parmi : le vanadium (V), le niobium (Nb) et le tantale (Ta).

25

5. Cathode à oxydes (2) selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisée en ce que le matériau conducteur des grains (8) est un carbure d'un ou de plusieurs métaux du Groupe VI B, et de préférence au moins un métal parmi : le chrome (Cr), le molybdène (Mo) et le tungstène (W).

6. Cathode à oxydes (2) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le support (1) est réalisé en métal, de préférence à base de nickel.

5 7. Tube électronique, caractérisé en ce qu'il comprend une cathode à oxydes (2) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

8. Tube à rayon cathodique, caractérisé en ce qu'il comprend une cathode à oxydes (2) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

10

9. Procédé de fabrication d'une cathode à oxydes (2) dans lequel on dépose une couche d'oxydes (3) sur un support (1), caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

15 - garnir la surface (1a) du support (1) destinée à recevoir la couche d'oxydes (3) de grains (8) de matériau conducteur de manière que les grains aient une première extrémité (8a) incorporée dans le support (1) et une deuxième extrémité exposée (8b), et

- recouvrir ladite surface (1a) d'une couche d'oxydes (3).

20

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'étape de garniture de grains (8) de matériau conducteur consiste à répandre les grains sur ladite surface (1a) et à appliquer une force sur les grains pour incruster ladite première extrémité (8a) de ces derniers dans le support (1).

25

11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'étape de garniture de grains (8) de matériau conducteur consiste à incorporer les grains dans le support (1) et de faire sortir ladite deuxième extrémité (8b) du support par un traitement de surface, par exemple au moyen d'une attaque chimique sélective.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que les grains (8) sont incorporés dans le support (1) au cours de l'élaboration métallurgique de ce dernier.

5 13. Procédé selon la revendication 11 ou 12, dans lequel le support (1) est formé par emboutissage, caractérisé en ce que l'on fait ressortir ladite deuxième extrémité (8b) des grains (8) avant l'emboutissage.

10 14. Procédé selon la revendication 11 ou 12, dans lequel le support (1) est formé par emboutissage, caractérisé en ce que l'on fait ressortir ladite deuxième extrémité (8b) des grains (8) après l'emboutissage.

15 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 14, caractérisé en ce que le matériau conducteur des grains (8) est un carbure d'un ou de plusieurs métaux.

20 16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le matériau conducteur des grains (8) est un carbure d'un ou de plusieurs métaux du Groupe IV B, et de préférence au moins un métal parmi : le titane (Ti), le zirconium (Zr) et le hafnium (Hf).

25 17. Procédé selon la revendication 15 ou 16, caractérisé en ce que le matériau conducteur des grains (8) est un carbure d'un ou de plusieurs métaux du Groupe V B, et de préférence au moins un métal parmi : le vanadium (V), le niobium (Nb) et le tantale (Ta).

30 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que le matériau conducteur des grains (8) est un carbure d'un ou de plusieurs métaux du Groupe VI B, et de préférence au moins un métal parmi : le chrome (Cr), le molybdène (Mo) et le tungstène (W).

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 18, caractérisé en ce que le support (1) est réalisé en métal, de préférence à base de nickel.

10/049453

PCT/FR01/01762

WO 01/97247

1/5

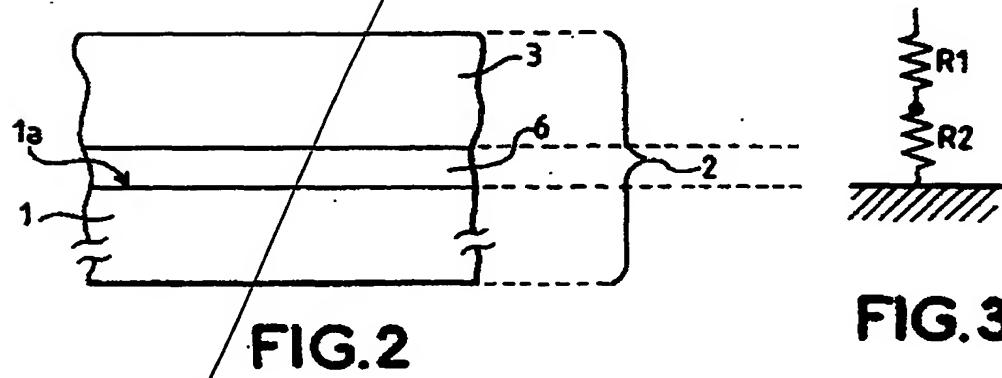
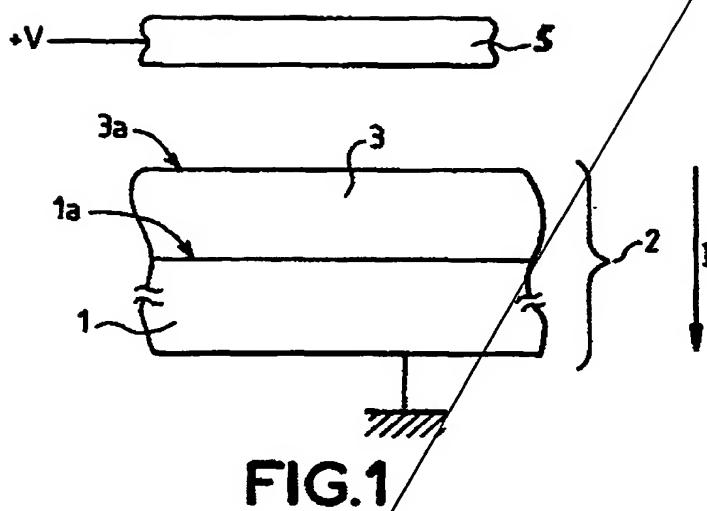
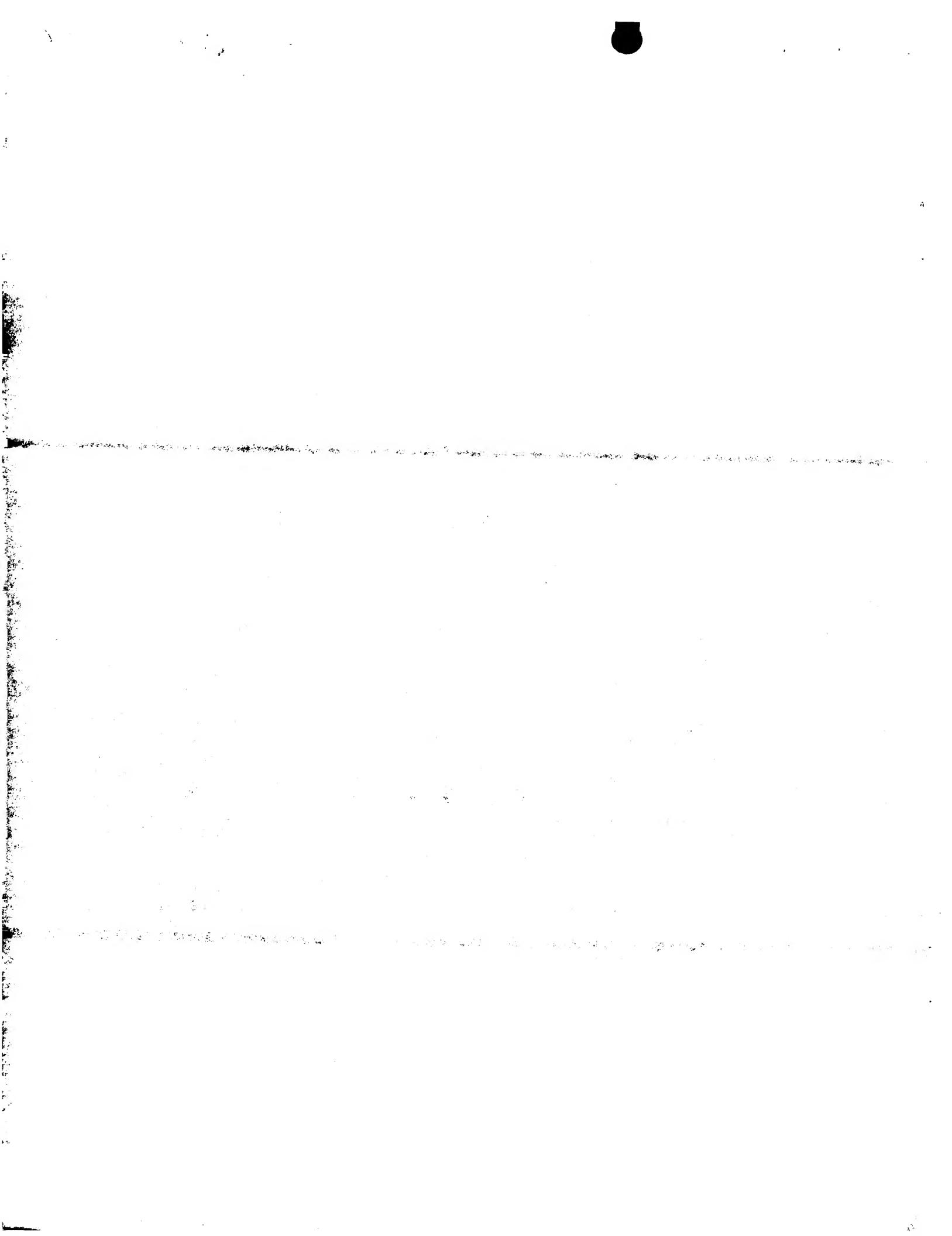
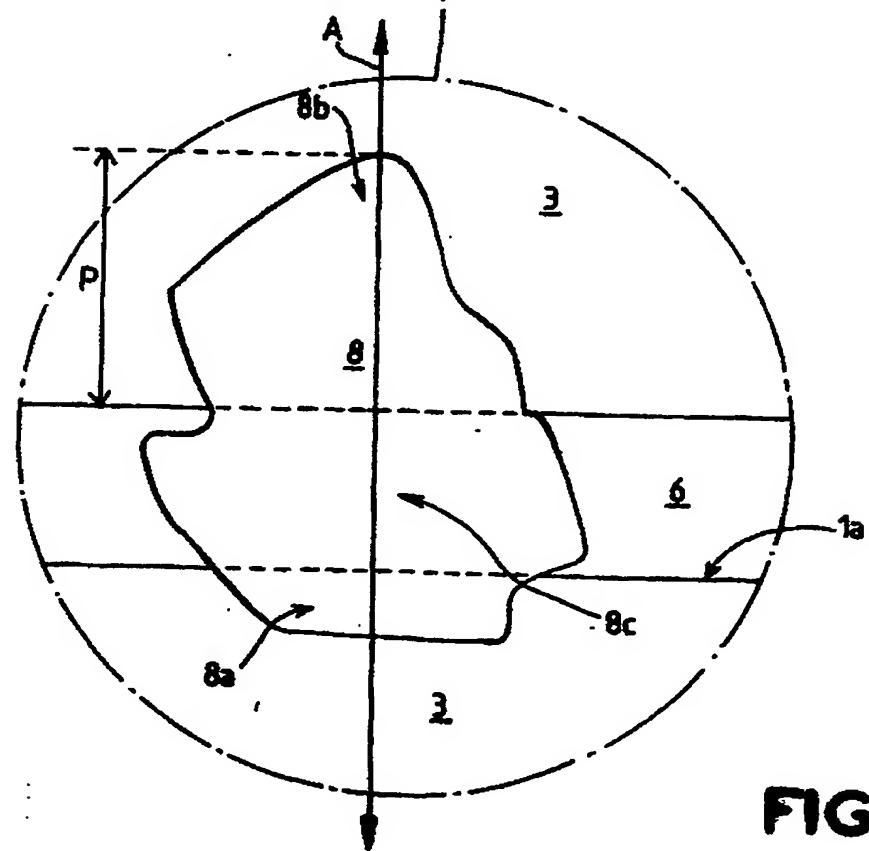
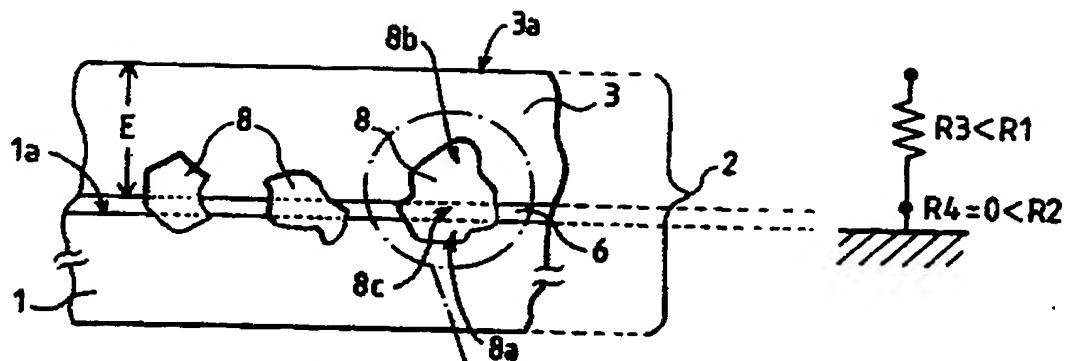
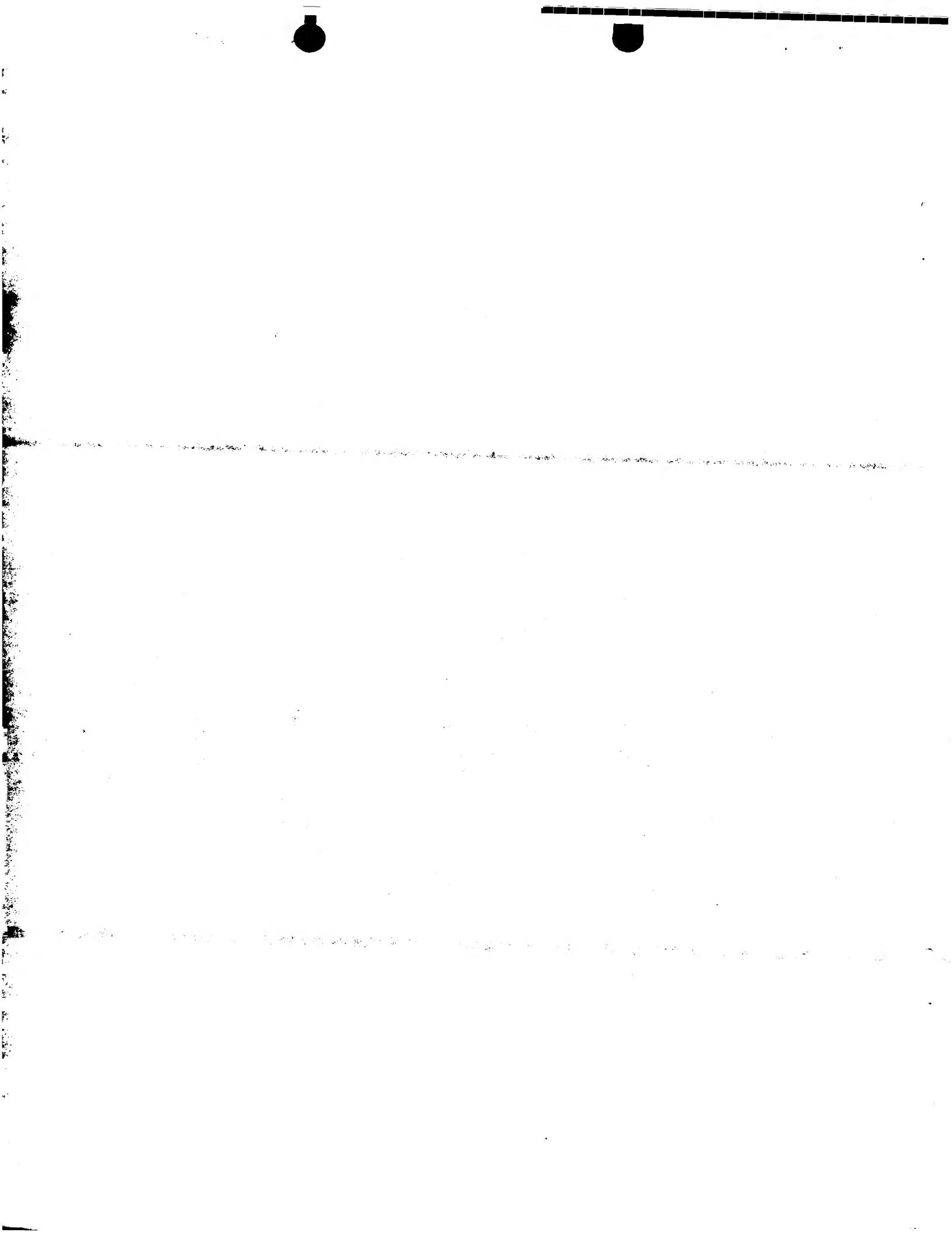


FIG. 3



2/5





3/5

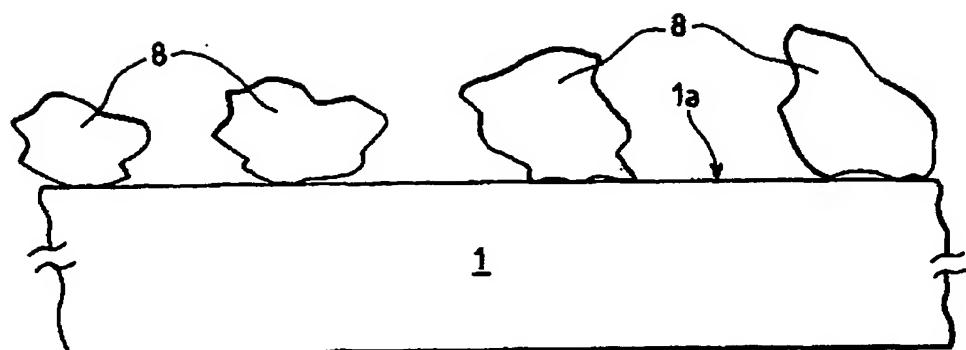


FIG. 6a

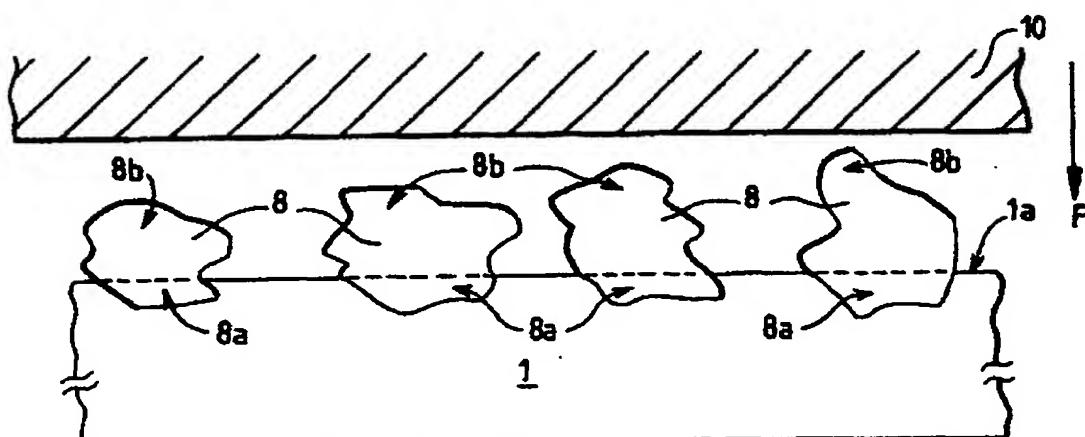


FIG. 6b

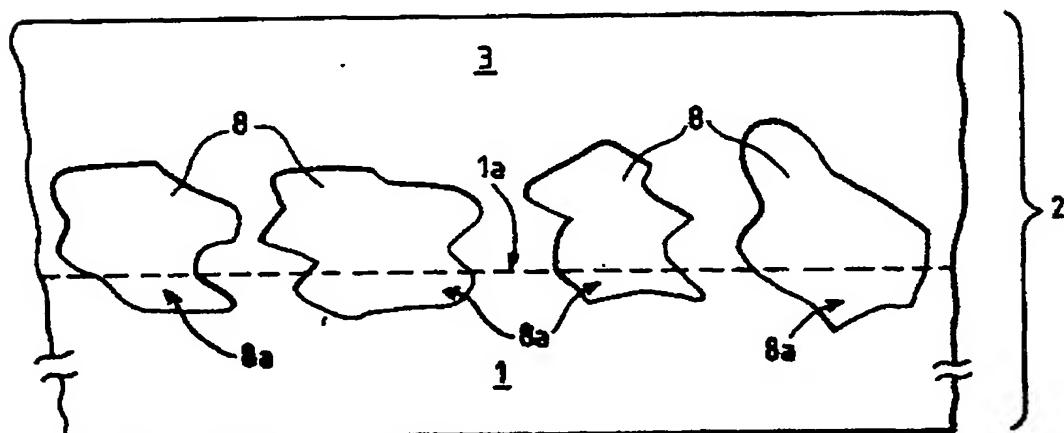
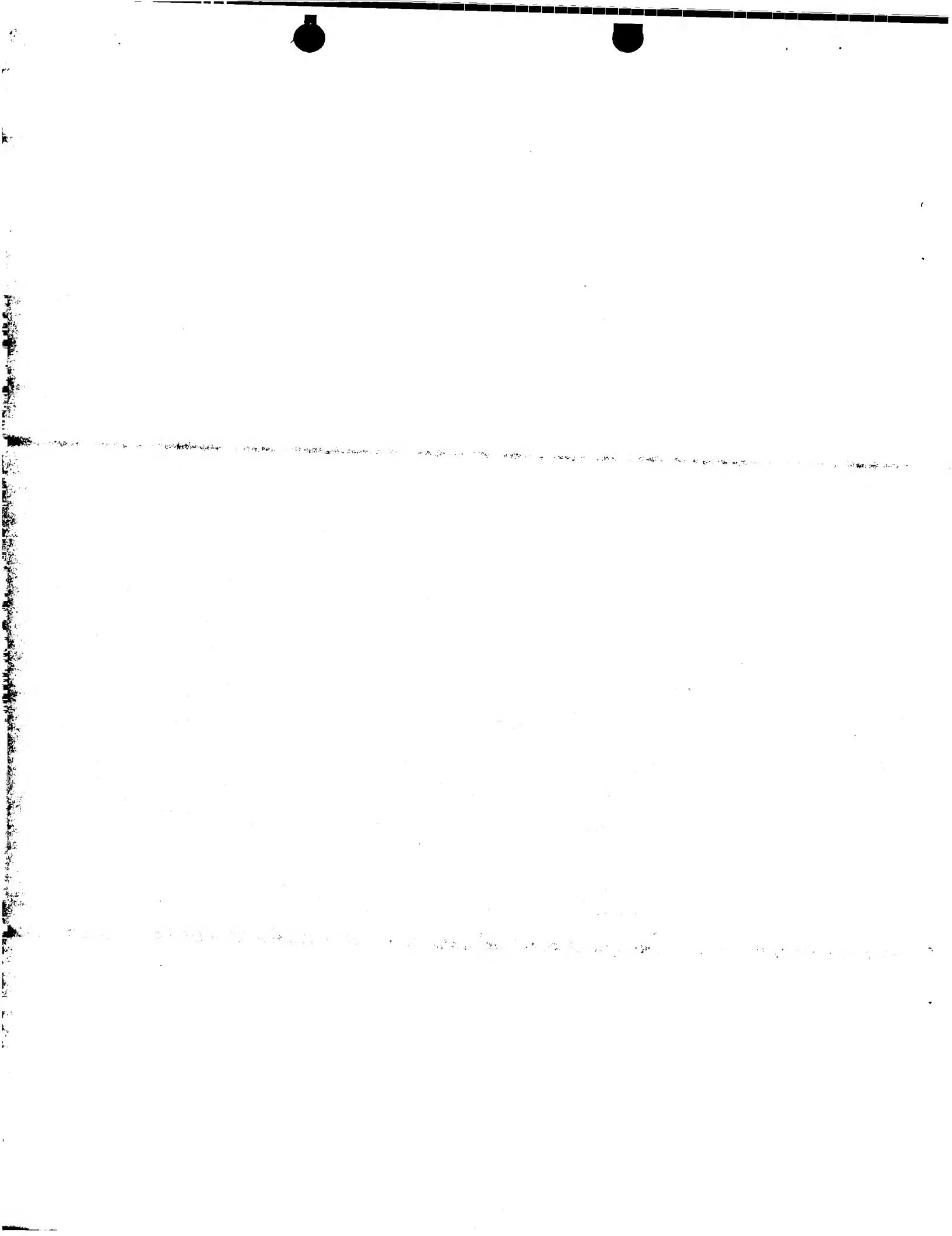


FIG. 6c



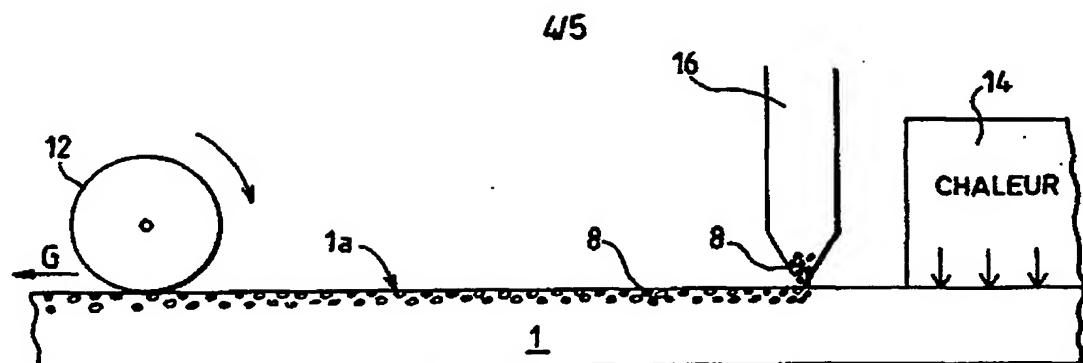


FIG. 7a

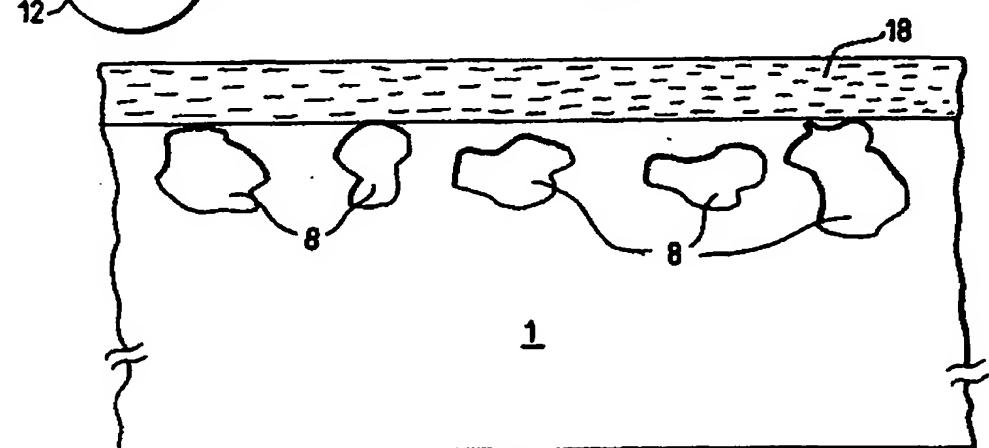


FIG. 7b

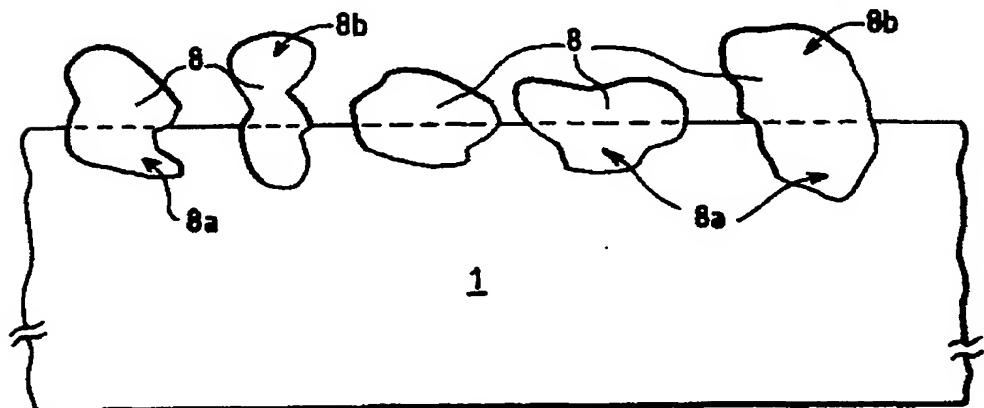


FIG. 7c



5/5

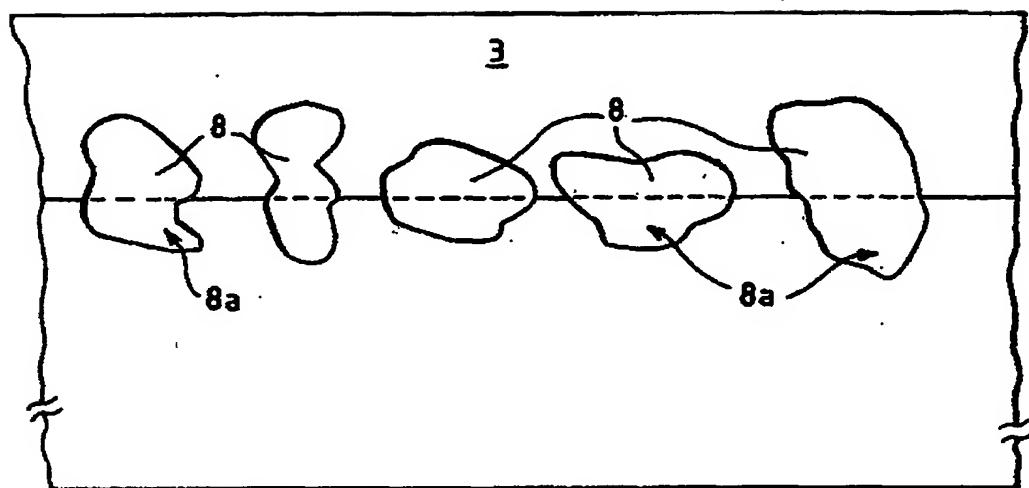


FIG.7d

